PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

58-021746

(43) Date of publication of application: 08.02.1983

(51)Int.CI.

G03G 5/06 G03G 5/04 // CO7D209/14 CO7D209/60

(21)Application number: 56-120454

(71)Applicant: CANON INC

COPYER CO LTD

(22) Date of filing:

31.07.1981

(72)Inventor: SAKAI KIYOSHI

MABUCHI MINORU **ISHIKAWA SHOZO**

KITAHARA MAKOTO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC RECEPTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide high sensitivity and to prevent an increase in light part potential and a decrease in dark part potential even if charging and exposure are repeated, by forming a photosensitive layer contg. a hydrazone compound as a novel org. photoconductive substance.

CONSTITUTION: A soln. is prepared by dissoling a hydrazone compound represented by the general formula (where X is a group of atoms required to complete an optionally substituted benzene ring or an optionally substitued naphthalene ring, and each of R1, R2, and R3 is optionally substituted alkyl, optionally substituted aralkyl or optionally substituted aryl) and a binder such as polyester resin or polycarbonate in a suitable solvent. The soln, is applied and dried to form a charge transferring layer. By successively laminating an electrically conductive layer, a charge generating layer and the charge transferring layer in consideration of physical strength and chargeability, an electrophotographic receptor is obtd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(9 日本国特許庁 (JP)

1D 特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭58-21746

昭和58年(1983) 2月8日

⑤ Int. Cl.³G 03 G 5/065/04

識別記号 103 115 庁内整理番号 6773-2H 6773-2H

発明の数 1 審査請求 未請求

// C 07 D 209/14 209/60 6807-4C 6807-4C

(全 10 頁)

匈電子写真感光体

20特

顧 昭56-120454

②出 願 昭56(1981)7月31日

⑩発 明 者 酒井清志

三鷹市下連雀6丁目3番3号コ ピア株式会社内

⑦発 明 者 馬淵稔

三鷹市下連雀6丁目3番3号コ ピア株式会社内

@発 明 者 石川昌三

三鷹市下連雀6丁目3番3号コピア株式会社内

@発 明 者 北原良

三鷹市下連雀6丁目3番3号コピア株式会社内

⑩出 願 人 キヤノン株式会社

43公開

東京都大田区下丸子 3 丁目30番

2号

の出 願 人 コピア株式会社

三鷹市下連雀6丁目3番3号

四代 理 人 弁理士 丸島儀一

明. 網管

1. 発明の名称:

電子写真感光体

2. 粉許請求の範囲

下配一般式(i)で示される化合物の少なくとも 1 機を含有する腸を有することを特徴とする電子写真原光体。

一般式(1)

(式中、Xは世換もしくは未置換のペンセン 環または最後もしくは未覚換のナフタレン環を 完成するに必要な原子群を示す。 Ri、Ri および Rit、置換もしくは未置換のアルキル基、置換 もしくは未置換のアラルキル基または置換もし くは未置換のアリール基を示す。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子写真感光体に関し、更に詳細

にはヒドラゾン系化合物から成る新規な有機光 導電性物質を含有する感光層を有する電子写真 用感光体に関するものである。

また、酸化亜鉛系線光体は、ローズペンガル に代表される増感色素による増線効果を必要と しているが、との様な増減色素がコロナ帝電に よる帯電劣化や露光光による光送色を生じるた め長期に亘つて安定した画像を与えるととがで きない欠点を有している。

一方、ポリビニルカルパソールをはじめとす る各種の有機光導電性ポリマーが提案されて来 たが、これらのポリマーは、前述の無機系光導 電材料に軟べ成膜性、軽量性などの点で使れて いるにもかかわらず、今日までその実用化が困 量であつたのは、未だ十分な成蹊性が得られて からず、また感度、耐久性かよび環境変化によ る安定性の点で無機系光導能材料に軟べ劣つて いるためであつた。また、米国特許第4150 987号公報などに選示のヒドラゾン化合物、 米国特許第3837851号公報などに記載の トリアリールピラゾリン化合物、特別昭51~ 9 4 8 2 8 号公報、特開昭 5 1 - 9 4 8 2 9 号 公根などに記載の 9 ースチリルアントラゼン化 合物や特別昭55-53278号公報をどに配 戯の4ークロロオキサゾール化合物などの低分

子の有機光導電材料が提案されている。 との様 な低分子の有機光導電材料は、使用するペイン メーを適当に選択することによつて、有機光導 電性ポリマーの分野で問題となつていた成装性 の欠点を解析できる様になつたが、感度の点で 十分なものとは含えない。

本発明の目的は、前述の欠点もしくは不利を 解構した新棋な電子写真感光体を提供するとと にある。

本発明の別の目的は、新規な有機光導電性材料を提供することにある。

本発明の別の目的は、電荷発生層と電荷輸送 層の模層構造からなる感光層で用いる電荷輸送 物質に違した化合物を提供することにある。

本発明のかかる目的は、下記一般式(I)で示されるヒドラゾン系化合物を含有する層を有する によって 連入される 電子写真感光体 では休まることできる。

一 级式(1)

$$X \xrightarrow{R_1} R_2 \xrightarrow{R_2} R_3 \xrightarrow{R_4} X$$

$$R_1 \xrightarrow{R_2} R_2 \xrightarrow{R_3} X$$

$$R_2 \xrightarrow{R_4} X$$

式中、Xはペンゼン環またはナフタレン環を 完成するに必要を展子群を示す。これらのペン ゼン張かよびナフタレン飛は、メテル基、エテ ル基、プロビル基、プチル基などのアルキル基、 ペンジル基、フェネチル基をどのアラルキル基、 メトキシ並、エトキシ茄、プロポキシ基、プト キシ当たどのアルコキシ基、ジメチルアミノ基、 ジェチルアミノ基、ダブロビルアミノ基、ダブ チルアミノ当などのジアルキルアミノ美、ジベ ンジルアもノ為、ジフエネチルアミノ基立との ジアラルキルアミノ当、ジフエニルアミノ当、 ジトリルアミノ基をどのジアリールアミノ差、 ピロリジノ差、ピペラジノ差、モルホリノ基な どの環状アミノ基、塩素原子、具素原子、沃素 原子などのハロゲン原子などによつて世換され るとともできる。R、RなよびRiは、屋換もし くは未覚摸のアルキル蒸(例えば、メチル当、 エテル革、プロビル革、プチル基、2ーヒドロ キシエテル苗、2ータロロエテル当、2ーメト キシエテル並、3ーメトキシブロピル並、2-

エトキシエチル差、3ーエトキシプロピル盖な ど)、環境もしくは未能換のアラルキル基(例 えば、ペンジル基、フエネテル基、クロロベン ジル基、ジクロロペンジル基、トリクロロペン ジル当、メチルペンジル基、メトキシペンジル 羞、ダメトキシペンダル羞、ダメチルアミノベ ンジル基、ジェテルアミノペンジル基、αーナ フチルメチル苗、βーナフチルメテル益など) または最後もしくは未置換のアリール差(例え は、フエニル茶、トリル茶、キシリル茶、ピフ エニル苗、メトヤシフエニル苗、ジメトキシフ エニル基、エトキシフエニル基、クロロフェニ ル基、ジクロロフエニル基、トリタロロフェニ ル苦、ジメチルアミノフエニル塩、ジェチルア ミノフエニル苦、タブロピルアミノフェニル並、 モルホリノフエニル芸、ピペリジノフエニル芸、 シアノフェニル基、ヒドロキシフエニル基、カ ルポ中シフエニル若、αーナフチル基、βーナ フチル茜など)を示す。

「前配一般式(1)で示されるヒドラゾン系化合物

の具体例を下記に列挙する。

化合物例

H - 1

H-2

H -3 OH

H-4OH

H - 5

H ~ 6

H - 7O/

H - 8

H - 10ĊН, QH*

H - 11 -OH. OH.

H - 12OH.

とれらの化合物は、1種または2種以上組合 せて用いることができる。

とれらの一般文(1)で示されるヒドラゾン系化

他は、

- 般式

(式中X。B、B、B、およびB、は前と同じ意味を 有する。)で示されるアルデヒドとヒドラリン を用いて常法により合成することができる。

次に本発明に用いられるヒドラゾン系化合物 について合成例で具体的に説明する。

合成例(前配例示化合物H-10合成)

3 0 0 W三口フラスコに一般式(2)においてX がペンセン環を完成するに必要を原子群だ、R., Bo および Bo がそれぞれメナル並であるアルデ ヒド10009(0.050 モル)とエタノール100 ■と酢酸20gを加え苗鮮した。次に、との苔 液にヒドラツンハイドラート(80g)1.57 !(0.025モル)をエタノール20日で特択し た液を横下し、盆包で30分間機拌し反応した。

特開昭58- 21746(4)

反応被を3 & の水中注加し、炭酸ソーダで中和した。得られた沈線を沪別乾燥しアセトンにより再始品を繰り返し敵点 198.0~199.0 ℃の黄色針状結晶 3.69 g (アルデヒドベース収率37%)を得た。

元素分析	分子式	O2 8 Ha 0 Na	
•	計算值	分析值 4	
0	7 8. 3 4 %	7 8. 2 4 X	
н .	7. 6 0 %	7. 6 6 X	
N	1 4.0 6 %	14.01%	

本発明に用いられる他のヒドラゾン系化合物 も同様にして合成することができる。

一般式(I)で示されるヒドラゾン系化合物を含有する電子写真感光体としては、有機光導電物質を用いたいずれのタイプの電子写真感光体にも適用できるが好ましいタイプとしては

- 1) 電子供与性物質と電子受容性物質との組合せにより電荷移動維体を形成したもの。
- 2) 有機光導電体に染料を認加して増感したもの。

議忍し使用するタイプの電子写真感光体においては主として物理強度の面から、場合によつては脊電性の面から、導電層、電荷発生層、電荷輸送層の順に積層することが好ましい。

本発明で用いる電荷輸送層は、前記一般式(1) で示されるヒドラゾン系化合物と結着剤とを適 当た潜利に許解せしめた潜波を兼布し、乾燥せ しめることにより形成させることが好ましい。 ととに用いる結構剤としては、例えば、ポリス ルホン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化 ピニル樹脂、酢酸ピニル樹脂、フエノール樹脂、 エポキン樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹 脂、ポリカーポネート、ポリウレタンあるいは これらの樹脂の繰り返し単位のうち2つ以上を 合む共重合体樹脂などを挙げるととができ、特 にポリエステル樹脂、ポリカーポネートが好き しいものである。また、ポリーNーピニルカル メソールの様に、それ自身電荷輸送能力をもつ 先導電性ポリマーをパインダーとしても使用す るととができる。

3) 正孔マトリックズに無料分散したもの。

- 4) 電荷発生階と電荷輸送層に模能分離した
- 5) 祭料と樹脂とから成る共品館体と有機先導電体を主成分とするもの。
- 6) 電奇移動館体中に有機をいし無機の電荷 発生材料を添加したもの。

等があり、中でも3)~6)が窒ましいタイプである。更に4)タイプの感光体とした場合、つまり 電荷発生層と 電荷輸送層の二層に機能分離と た 感光体の電荷輸送 がいる こう ガンズ 化合物 を を 田 した場合、 特に 感光体の 感度が 良く なり 受 留 電位も低い。 又 この 場合機 返し 使用 時に りる 感 底 に 抑える ことが できる。そとで 4)タイプの 感光体について 詳しく 述べる。

腰帯成としては導電層、電荷発生層、電荷輸送層の 送層が必須であり、電荷発生層は電荷輸送層の 上部あるいは下部のいずれであつても良いが、

との額着剤と電荷輸送化合物との配合割合は、結増剤100重量部当り電荷輸送化合物を10~500重量とすることが好ましい。との電荷輸送層の厚さは、2~100ミクロン、好ましくは5~30ミクロンである。また、電荷輸送 の単さは、クロンである。また、電荷輸送 の手の一方、クロンである。また、電荷輸送 のまた、電荷輸送 できる。また、電荷輸送 できる。また、電荷輸送 できる。

また、本発明の電荷輸送層を形成させる際に 用いる溶剤としては、多数の有用を有機溶剤を 包含している。 代表的なものとして、 例えばペ ンゼン、 ナフタリン、トルエン、 キシレン、メ シチレン、 クロロペンゼンなどの芳香族系 以 水紫類、 アセトン、 クロロホルム、 塩化エテレ ンなどのハロゲン化脂肪族系製化水紫類、 テト ラヒドロフラン、 エチルエーテルなどの環状若

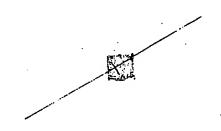
特開昭58- 21746(6)

しくは直鎖状のエーテル顔など、 あるいはこれ らの混合格剤を挙げることができる。

本発明の世荷輸送層には、種々の抵加剤を含 有させることができる。かかる瘀加剤としては、 シフエニル、塩化 シフエニル、 O 一 ターフェニ ル、Pーメーフエニル、ジブチルフメレート、 シメチルグリコールフタレート、ジオクチルフ メレート、トリフエニル偽隶、 メチルナフタリ ン、ペンソフェノン、塩素化パラフイン、 ウリルチオプロピオネート、 3, 5 ージニトロサ りナル酸、各種フルオロカーポン類、シリコン オイル、シリコンゴムあるいはジプテルヒドロ キシトルエン、 2, 2 ーメチレンーピス(6-t ープチルー4ーメチルフエノール)、4ートコ フエロール、 2 ー 1 ーオタチルー 5 ークロロハ イドロキノン、25-ジーt-オクテルハイド ロャノンなどのフェノール性化合物類などを挙 げるととかできる。

電荷発生潜に用いる電荷発生材料としては光 を吸収し極めて高い効率で電荷担体を発生する 材料であればいずれの材料であつても使用することができ、好きしい材料としてはセレン、セレン・テルル、セレン・ヒ素、値化カドミウム、アモルフアスシリコン等の無機物質やピリリウム系染料、テオピリリウム系染料、シアニン系銀料、シアニン系銀料、ファロシアニン系銀料、ペリレン系銀料、アナインジゴ系銀料、スクナリック酸銀料、アリドン系銀料、スクナリック酸銀料、アリドン系銀料、スクナリック酸銀料、アリドン系銀料、スクナリック酸銀料、アリドン系銀料、スクナリック酸銀料、アリアの有機物質があげられる。電荷発生層の膜厚は5ヵ以下好きしくは0.05~3ヵが超きしい。

本発明で用いりる電荷発生物質の代表例を下記に示す。



包荷発生物質

(5)

(31)

とれらの顔料は、1種または2種以上組合せ て用いることができる。また、これらの無料の 結晶超は、α型、β型あるいはその他の何れの ものであつてもよいが、特に月型が好ましい。

本発明にかいては、前述の無料を用いて電荷 発生層を形成させる鉄、前述の無料を実空蒸煮、 スパッタリング、グロー放電などによつて、そ の景料の層を形成することができる。また、遺 当な結婚剤に前述の類科を分散させ、との分数 散を適当な歯布方法によつて歯布して層を形成 するととができる。その他、パインメー・フリ ードして前述の無料の層を形成するとともでき る。前述の無料を分散させる際には、ポールミ ル、アトライメーなどを用いた公知の方法によ り分散でき、粒子サイズを5ミクロン以下、好 ましくは2ミクロン以下、最適には0.5ミクロ ン以下とすることが望ましい。また、前述の頼 料をエナレンジアミン、ジェチレントリアミン、 ラエテレンペンタミン、ペンタエチレンへ キサミン、ジエチルアミノブロピルアミン、N

ーアミノエチルピペラジン、ペンジルジメチル αーメナルペンジルジメナルアミン、 テンマーテイング技などの通常の方法を用いる

本発明で用いる電荷発生層の農庫は、5 t ク ロン以下、好ましくはQ01モタロン~1モタ

韓述の銀料を分散させるための結婚制として ポリ塩化ビニル、エチル ニルビリジン、ステレン一無水マ レイン酸コポリマーなどを挙げることができる。

特開昭59-21746(8)

この様な結婚剤が電荷発生層に占める割合は、 電荷発生層の総重量の80重量を以下、好まし くは50重量を以下が望ましい。

本発明の電子写真感光体は、適当を支持体の 上に中間層を設け、これを介して前述の電荷発 生層を形成し、その上に電荷輸送欄を形成する ことができる。この中間層は、積層構造からな る底光層の帯電時において導覚性支持体から成 光層への自由電荷の注入を阻止するとともに、 感光層を導電性支持体に対して一体的に接着保 **捧せしめる接着層としての作用を示す。との中** 間層は、硬化アルミニウムなどの金属硬化物あ るいはポリエチレン、ポリプロピレン、アクリ ル舞蹈、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、コ エノール樹脂、エポキン樹脂、ポリエステル樹 脂、アルサド樹脂、ポリカーポネート、ポリウ レタン、ポリイミド樹脂、塩化ピニリデン樹脂、 塩化ピニルー酢酸ピニル共重合体、カセイン、 ゼラチン、ポリピニルアルコール、水溶性エチ レンーアクリル酸共重合体、ニトロセルロース

ることができる。

顕像化するには従来用いられてきだ得々の現 像法を用いるととができる。

本発明のは子写真感光体に用いる支持体としては、導電性が付与されていれば良く、従来用いられているいずれのタイプの導電層であつてもさしつかえない。具体的には、アルミニウム、パナンウム、モリブデン、クロム、カドミウム、

などを用いることができる。この中間層をたは 接着層の厚みは、0.1 m~5 m、好ましくは 0.5~3 mが適当である。また、電荷発生層を 電荷輸送層の上に設けた後層構造とすることも でき、この場合には適当な表面保護層を形成させることもできる。

また、電荷発生層より上層の電析輸送層のキャリヤー注入を均一にするために必要があれば 電荷発生層の表面を研磨し鏡面仕上げをすると とができる。

との様にして設けた電荷発生層上に電荷輸送 層を設けるととができる。

本発明に用いられるヒドラゾン系化合物は正孔輸送性であり、導電層、電荷発生層、電荷輸送層の膜に積増した感光体を使用する場合、電荷輸送層表面を食に帯電する必要があり、帯電器光すると露光部では電荷発生層において生成した正孔が電荷輸送層に注入されそのあと表面に達して負電荷を中和し表面電位の検索が生じた連先部との間に静電コントラストが生じさせ

テタン、ニッケル、頻、亜鉛、ベラジウム、インジウム、鍋、白金、金、ステンレス類、真ちゅうなどの金属シートあるいは金属を蒸溜あるいはラミネートしたブラステックシートなどを挙げることができる。

本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザーブリンター、ORTプリンター、電子写真式製版システムなどの電子写真応用分野にも広く用いることができる。

本発明によれば、従来の有機光導電性材料を用いた電子写真感光体に較べて、感能が著しく 高感度となり、しかも繰り返し帯域かよび編光 を10,000回以上実施した時でも明部単位の増 加と暗部単位の低下を起こすととがない。

以下、本発明を実施例に従つて説明する。 実施例 1

アルミ板上にカゼインのアンモニア水溶液(カゼイン1 1.2 %, 2 8 % アンモニア水 1 %、水2 2 2 2 4)をマイヤーパーで輸布範繰し、造工

特開昭58- 21746(9)

量 1.0 9 / 州の接着層 を形成した。

次に下記構造を有するジスアン顕料を見とブ

テラール街店(ブチラール化度 6 3 モルX) 2 9 をエタノール 9 5 単に 密かした液と共に分散した後、接着層上に 装工し 転換後の 設工量が 0.2 9 / ボの 電荷発生層を形成した。

との様にして作成した電子写真線光体を川口電機鋳製勢電複写紙試験装置 Model 8P-428を用いてスタチック方式で⊕ 5 K V でコロナ帯電し、暗所で10秒間保持した後照度 5 lux で鮮

この様にして作成した電子写真機光体を実施 例1と同様にして帯電特性を調べ、その結果を 表1に示した。

実施例	化合物化	Vo(-V)	Rv (%)	El/2(fux · sec)		
2	H - 2	620	. 9 3	5.3		
3	H – 3	650	9 4	5.8		
4	H - 4	610	9 1	5.4		
5	H – 5	640	93	. 5.7		
6	H - 6	620	92	5.9		
7	H – 7	630	92	6.2		
8	H - 8	640	94	6.5		
9	H - 9	610	9 1	5.4		
10	H - 10	660	94	6.8		

奥加州11

アルミ板上にセレン・テルル (テルル 10%) を真空蒸着し輝さ 0.8 g の電荷発生間を形成した。

次に実施例 1 で用いた電荷輸送値と同じもの

光し帯電特性を調べた。

初期単位 Vo(V)、略所での10秒間の電位保持率をRv(X)、半減設器光量をBy(Eux-sec)とし本級光体の帯電報性を示す。

Vo : ⊖630V

Rv : 93%

E16 : 5.1 eux · sec

突越例2~10

厚さ100μのアルミ板上に下記額料を実空 蒸着し厚さ0.15μの電荷発生層を形成じた。

次にポリエステル関
脂(パイロン 2 0 0、収 洋 動 観 餅) 5 9 と前 記 例示 ヒドラソン 系 化 合 物 5 9 を ジクロルメタン 1 5 0 ㎡ に 密 か し た 被 を 電 荷 発生層 上に 塗 布 乾 樂 し、 塗工量 が 1 1 9 / ㎡ の 戦 荷 輸 送層 を 形成 した。

を強布乾燥し歯工量を119/㎡とした。

この様にして作成した電子写真感光板を実施例1と同様にして帯電特性を調べその結果を次に示す。

Vo : ⊖670 V

Rv : 91%

E1 : 3.2 fux . sec

奥胎 例 1 2

実施例1で用いたヒドラゾン系化合物(H‐1)5 をとポリーNービニルカルペゾール(分子量30万)5 を を ジタロルメタン 1 5 0 ㎡に 密解した被に M 型鋼フタロンアニン 1.0 を 系加し分散 後、 実施例1で用いたカゼイン層を設けた アルミ 仮のカゼイン層の上に塗布し、 妨燥 後の 強工量を 1 0 9 / ㎡とした。

この様にして作成した感光体の帯電側定を実施例1と同様にして行い、その結果を次に示す。 但し帯電極性を母とした。

Vo : #550 V

Rv : 88%

E16: 183 eux sec

実施例13

異面が情存にされた 0.2 m 単のモリプデン板 (基板)をグロー放電蒸着箱内の所定位置に固 定した。次に権内を排気し約5×10⁻⁶torrの其 空度にした。その後ヒーターの入力電圧を上昇 させモリプデン基板温度を150℃に安定させ た。その後水業ガスとシランガス(水紫ガスに 対し15容量が)を槽内へ導入しガス流量と蒸 着槽メインパルプを調整して 0.5 torr に安定さ せた。次に誘導コイルに 5 MHzの高層放電力を 投入し権内のコイル内部にグロー放電を発生さ せ30Wの入力魅力とした。上記条件で基板上 にアモルフアスシリコン膜を生長させ腹厚が 2 Aとなるまで回染件を保つた後グロー放電を中 止した。その後加熱ヒーター、高周波電像をオ フ状態とし基板區底が100℃になるのを待つ てから水米ガス、シランガスの流出パルプを閉 じ、一旦権内を10-torr以下にした後大気圧に もどし恙奴を収り出した。次いでとのアモルフ

アスシリコン層の上に実施例1と全く同様にして域荷輸送層を形成した。

たりして得られた感光体を帯は露光実験装置 に設置し⊝ 6 K V でコロナ帯電し直ちに光像を 照射した。光像はタンタステンランプ光顔を用 い波遍型のテストテヤートを通して限射された。 その後直ちに①何電性の現像剤(トナーとキャ リヤーを含む)を感光体装面にカスケードする ことによつて感光体装面に東好をトナー画像を 得た。

> 等許出順人 キャノン株式会社 コピア 株式会社 代 組 人 弁選士 丸 島 集 一